

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-99197

(43)公開日 平成6年(1994)4月12日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 2 F 9/00	Z	7446-4D		
B 0 1 D 61/18				
C 0 2 F 1/32				
1/42	B			
1/44	J	8014-4D		
審査請求 有 請求項の数8(全10頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平3-140583

(22)出願日 平成3年(1991)5月17日

(71)出願人 000140100
株式会社荏原総合研究所
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号

(71)出願人 000000239
株式会社荏原製作所
東京都大田区羽田旭町11番1号

(71)出願人 000000402
荏原インフィルコ株式会社
東京都港区港南1丁目6番27号

(72)発明者 窪田 幾子
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

(74)代理人 弁理士 古嶺 桂 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 純水又は超純水の精製方法及び装置

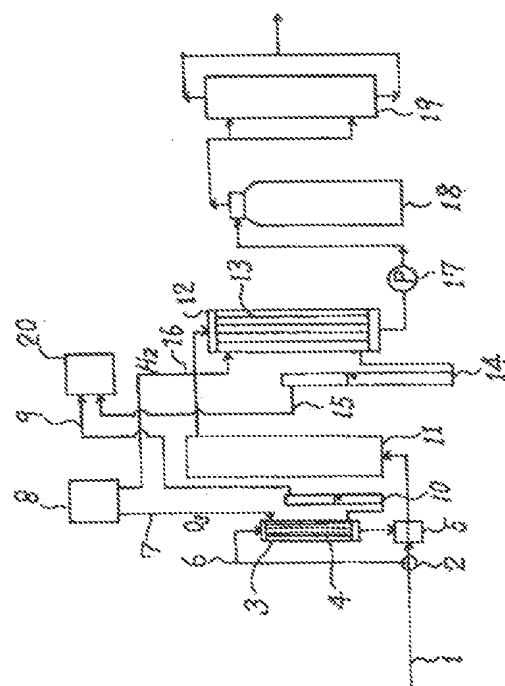
(57)【要約】

【構成】 純水又は超純水からさらに高純度の超純水を得る精製方法であって、前記精製方法が、(イ)原水又は超純水1にオゾンを溶解する工程2、(ロ)

(イ)の処理水に紫外線を照射する工程11、(ハ)バランウムを担持した気体透過膜13の接液側に(ロ)の処理水を通水し、接ガス側に水素を供給する工程、

(ニ) (ハ)の処理水をH型強酸性カチオン交換樹脂とOH型アニオン交換樹脂とを混合したイオン交換樹脂層18に通水する工程、(ホ) (ニ)の処理水を限外ろ過する工程19、からなり、前記(イ)の工程は、原水の一部にオゾンを溶解し、該オゾン溶解水と残部の純水又は超純水とを混合する工程としてもよい。

【効果】 有機物質、生菌及び溶存酸素の極めて少ない超純水を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 純水又は超純水からさらに高純度の超純水を得る精製方法であって、前記精製方法が、(イ) 原水にオゾン进行溶解する工程、(ロ) (イ) の処理水に紫外線を照射する工程、(ハ) バラジウムを担持した気体透過膜の接液側に(ロ) の処理水を通水し、接ガス側に水素を供給する工程、(ニ) (ハ) の処理水をH型強酸性カチオン交換樹脂とOH型アニオン交換樹脂とを混合したイオン交換樹脂層に通水する工程、(ホ) (ニ) の処理水を限外ろ過する工程、からなることを特徴とする純水又は超純水の精製方法。

【請求項2】 純水又は超純水からさらに高純度の超純水を得る精製方法であって、前記精製方法が、(イ) 原水の一部にオゾン进行溶解する工程、(ロ) (イ) のオゾン溶解水と残部の原水とを混合する工程、(ハ) (ロ) の処理水に紫外線を照射する工程、(ニ) バラジウムを担持した気体透過膜の接液側に(ハ) の処理水を通水し、接ガス側に水素を供給する工程、(ホ) (ニ) の処理水をH型強酸性カチオン交換樹脂とOH型アニオン交換樹脂とを混合したイオン交換樹脂層に通水する工程、(ヘ) (ホ) の処理水を限外ろ過する工程、からなることを特徴とする純水又は超純水の精製方法。

【請求項3】 純水又は超純水からさらに高純度の超純水を得る精製方法であって、前記精製方法が、(イ) ユースポイントから戻ってくる精製された未使用の超純水の一部又は全部にオゾン进行溶解する工程、(ロ) 原水と(イ) のオゾン溶解水とを混合する工程、(ハ) (ロ) の処理水に紫外線を照射する工程、(ニ) バラジウムを担持した気体透過膜の接液側に(ハ) の処理水を通水し、接ガス側に水素を供給する工程、(ホ) (ニ) の処理水をH型強酸性カチオン交換樹脂とOH型アニオン交換樹脂とを混合したイオン交換樹脂層に通水する工程、(ヘ) (ホ) の処理水を限外ろ過する工程、からなることを特徴とする純水又は超純水の精製方法。

【請求項4】 前記オゾン溶解工程から排出されるオゾン含有排ガスと、前記水素供給工程から排出される水素含有排ガスとを混合し、水素燃焼触媒を有する触媒層で処理することを特徴とする請求項1、2又は3記載の純水又は超純水の精製方法。

【請求項5】 純水又は超純水からさらに高純度の超純水を得る精製装置であって、前記精製装置が、(イ) 原水にオゾン进行溶解するオゾン溶解装置と、(ロ) 紫外線照射装置と、(ハ) 接液側に(ロ) の処理水を通水し、接ガス側に水素を供給する手段を有するバラジウムを担持した気体透過膜装置と、(ニ) H型強酸性カチオン交換樹脂とOH型アニオン交換樹脂とを混合したイオン交換樹脂層を有するイオン交換装置と、(ホ) 限外ろ過装置とを備え、(ヘ) 前記(イ) から(ホ) までの装置相互間を順次配管で接続したことを特徴とする純水又は超純水の精製装置。

【請求項6】 純水又は超純水からさらに高純度の超純水を得る精製装置であって、前記精製装置が、(イ) 原水の一部にオゾン进行溶解するオゾン溶解装置と、(ロ) (イ) のオゾン溶解水と残部の原水とを混合する装置と、(ハ) 紫外線照射装置と、(ニ) 接液側に(ハ) の処理水を通水し、接ガス側に水素を供給する手段を有するバラジウムを担持した気体透過膜装置と、(ホ) H型強酸性カチオン交換樹脂とOH型アニオン交換樹脂とを混合したイオン交換樹脂層を有するイオン交換装置と、(ヘ) 限外ろ過装置とを備え、(ト) 前記(イ) から(ヘ) までの装置相互間を順次配管で接続したことを特徴とする純水又は超純水の精製装置。

【請求項7】 純水又は超純水からさらに高純度の超純水を得る精製装置であって、前記精製装置が、(イ) ユースポイントから戻ってくる精製された未使用の超純水の一部又は全部にオゾン进行溶解するオゾン溶解装置と、(ロ) 原水と(イ) のオゾン溶解水とを混合する装置と、(ハ) 紫外線照射装置と、(ニ) 接液側に(ハ) の処理水を通水し、接ガス側に水素を供給する手段を有するバラジウムを担持した気体透過膜装置と、(オ) H型強酸性カチオン交換樹脂とOH型アニオン交換樹脂とを混合したイオン交換樹脂層を有するイオン交換装置と、(ヘ) 限外ろ過装置とを備え、(ト) 前記(イ) から(ヘ) までの装置相互間を順次配管で接続したことを特徴とする純水又は超純水の精製装置。

【請求項8】 前記精製装置に、電解方式のオゾン発生装置を設け、発生するオゾンと水素とをそれぞれオゾン溶解装置と気体透過膜とに供給するための手段を設けたことを特徴とする請求項5、6又は7記載の純水又は超純水の精製装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子工業、医薬品工業等に用いられる超純水の製造に係わり、特に純水又は超純水を再度処理してきわめて高純度の超純水を製造する方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子工業、医薬品工業等においては、各製造工程における洗浄にきわめて高純度の水、いわゆる超純水を多量に必要とする。さらに、要求水質はますます厳しくなり、特にTOC、生菌、溶存酸素の低減が大きな課題となっている。従来超純水の製造は、前処理装置と、ついで該前処理水をイオン交換樹脂塔、脱炭酸塔、逆浸透膜装置、真空脱気塔、混床式カートリッジデミ塔を組み合わせた一次純水製造装置と、ついで該一次純水を紫外線照射装置、混床式カートリッジデミ、限外ろ過膜装置を組み合わせた二次純水製造装置(サブシステム)で処理して行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 超純水は、停滞すると

その純度が低下することは公知であり、常時超純水を循環処理して、純度の低下を防止することが行われている。ここで、超純水製造装置は、イオン交換樹脂、限外ろ過膜等、そのほとんどが有機物質で構成されている。また処理工程の性質上、これらの設備は接液面積が大きく、ユースポイント及び各機器を接続する配管類の数値ないし数十倍の表面積を有する。すなわち、超純水設備はそれ自体からの有機物質溶出が避けられない。しかし、超純水製造装置における有機物質除去は、通常、逆浸透膜による分離除去、及び紫外線照射による分解のみで行われている。さらに逆浸透処理は高圧が必要なため通常サブシステムでは用いられないことから、サブシステムでの有機物質除去は、通常紫外線分解のみ(イオン交換樹脂による分解生成物質の除去を含む)になっている。

【0004】ところで、有機物質分解に効果がある紫外線は、主に200nm以下の短波長の遠紫外線である。しかし、この波長の照射量はかなり小さく、例えば、一般的な紫外線照射源である低圧水銀ランプでは、185nmは主成分である265nmの数分の1程度の照射量であり、効果を上げるためには多数のランプが必要となる。また、純水又は超純水中には、紫外線のみでは分解が困難な物質も存在する。すなわち、従来のサブシステムにおける有機物質の除去は必ずしも十分でなく、サブシステム等の循環処理によって有機物質が増加、蓄積する可能性もあった。また生菌については、従来は通常紫外線照射のみであり、紫外線耐性菌等が発生する恐れがあった。オゾンによる殺菌を併用する方法も行われているが、溶存酸素濃度が増加し、溶存酸素の低下も求められている超純水には使用困難であった。

【0005】さらに溶存酸素については、従来脱気等による真空脱気、膜を介した真空脱気、窒素ガスによる曝気、還元剤の添加などによって除去されている。しかしこれらの方法は、溶存酸素濃度が十分に低くならない、装置が大規模になる、還元剤及び反応生成物の残存等の問題があり、通常サブシステムでは用いられていない。従って通常は一次純水システムのみで除去処理設備があり、サブシステム以降で溶存酸素が増加した場合には、対応できなかった。また、水素添加後、パラジウム触媒樹脂に通水する方法もあり、この方法はサブシステムでも用いられているが、水素の溶解効率が低く、多量の水素が必要であった。そこで本発明は、上記のような問題点を解決し、有機物質、生菌及び溶存酸素についても、循環処理による高純度化、及び純度の低下を容易に防止できる超純水の精製方法とその装置を提供することを目指す。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明では、純水又は超純水からさらに高純度の超純水を得る精製方法であって、前記精製方法が、(イ)

原水にオゾンを溶解する工程、(ロ)(イ)の処理水に紫外線を照射する工程、(ハ)パラジウムを担持した気体透過膜の接液側に(ロ)の処理水を通水し、接ガス側に水素を供給する工程、(ニ)(ハ)の処理水をH型強酸性カチオン交換樹脂とOH型アニオン交換樹脂とを混合したイオン交換樹脂層に通水する工程、(ホ)(ニ)の処理水を限外ろ過する工程、からなることを特徴とする純水又は超純水の精製方法としたものである。また、本発明では、純水又は超純水からさらに高純度の超純水を得る精製方法であって、前記精製方法が、(イ)原水の一部にオゾンを溶解する工程、(ロ)(イ)のオゾン溶解水と残部の原水とを混合する工程、(ハ)(ロ)の処理水に紫外線を照射する工程、(ニ)パラジウムを担持した気体透過膜の接液側に(ハ)の処理水を通水し、接ガス側に水素を供給する工程、(ホ)(ニ)の処理水をH型強酸性カチオン交換樹脂とOH型アニオン交換樹脂とを混合したイオン交換樹脂層に通水する工程、(ヘ)(ホ)の処理水を限外ろ過する工程、からなることを特徴とする純水又は超純水の精製方法としたのである。

【0007】さらに、本発明では、純水又は超純水からさらに高純度の超純水を得る精製方法であって、前記精製方法が、(イ)ユースポイントから戻ってくる精製された未使用の超純水の一部又は全部にオゾンを溶解する工程、(ロ)原水と(イ)のオゾン溶解水とを混合する工程、(ハ)(ロ)の処理水に紫外線を照射する工程、(ニ)パラジウムを担持した気体透過膜の接液側に(ハ)の処理水を通水し、接ガス側に水素を供給する工程、(ホ)(ニ)の処理水をH型強酸性カチオン交換樹脂とOH型アニオン交換樹脂とを混合したイオン交換樹脂層に通水する工程、(ヘ)(ホ)の処理水を限外ろ過する工程、からなることを特徴とする純水又は超純水の精製方法としたものである。上記の本発明の精製方法において、オゾン溶解工程から排出されるオゾン含有排ガスと、前記水素供給工程から排出される水素含有排ガスとを混合し、水素燃焼触媒を有する触媒層で処理するのがよい。

【0008】また、上記他の目的を達成するために、本発明では、純水又は超純水からさらに高純度の超純水を得る精製装置であって、前記精製装置が、(イ)原水にオゾンを溶解するオゾン溶解装置と、(ロ)紫外線照射装置と、(ハ)接液側に(ロ)の処理水を通水し、接ガス側に水素を供給する手段を有するパラジウムを担持した気体透過膜装置と、(ニ)H型強酸性カチオン交換樹脂とOH型アニオン交換樹脂とを混合したイオン交換樹脂層を有するイオン交換装置と、(ホ)限外ろ過装置とを備え、(ヘ)前記(イ)から(ホ)までの装置相互間を順次配管で接続したことを特徴とする純水又は超純水の精製装置としたものである。また、本発明では、純水又は超純水からさらに高純度の超純水を得る精製装置で

あって、前記精製装置が、(イ) 原水の一部にオゾン
を溶解するオゾン溶解装置と、(ロ) (イ) のオゾン溶解
水と残部の原水とを混合する装置と、(ハ) 紫外線照射
装置と、(ニ) 接液側に(ヘ) の処理水を通水し、接ガ
ス側に水素を供給する手段を有するパラジウムを担持し
た気体透過膜装置と、(ホ) H型強酸性カチオン交換樹
脂とO型強塩基性アニオン交換樹脂とを混合したイオン交換樹
脂層を有するイオン交換装置と、(ヘ) 限外ろ過装置と
を備え、(ト) 前記(イ) から(ヘ) までの装置相互間
を順次配管で接続したことを特徴とする純水又は超純水
の精製装置としたものである。

【0009】さらに、本発明では純水又は超純水からさ
らに高純度の超純水を得る精製装置であって、前記精製
装置が、(イ) ユースポイントから戻ってくる精製され
た未使用の超純水の一部又は全部にオゾン溶解するオ
ゾン溶解装置と、(ロ) 原水と(イ) のオゾン溶解水と
を混合する装置と、(ハ) 紫外線照射装置と、(ニ) 接
液側に(ヘ) の処理水を通水し、接ガス側に水素を供給
する手段を有するパラジウムを担持した気体透過膜装置
と、(ホ) H型強酸性カチオン交換樹脂とO型強塩基性
アニオン交換樹脂とを混合したイオン交換樹脂層を有するイ
オン交換装置と、(ヘ) 限外ろ過装置とを備え、(ト) 前
記(イ) から(ヘ) までの装置相互間を順次配管で接続
したことを特徴とする純水又は超純水の精製装置とした
ものである。前記本発明の精製装置に、電解方式のオゾ
ン発生装置を設け、発生するオゾンと水素とをそれぞれ
オゾン溶解装置と気体透過膜とに供給するための手段を
設けてもよい。

【0010】以下に本発明を詳細に説明する。図1は、
本発明の実施態様の一例を示すフローの説明図である。
図1を用いて、本発明の精製装置をさらに詳しく説明す
る。純水供給ライン1から供給される純水又は超純水の
一部を、三方弁2で分流してオゾン溶解器3へ供給す
る。オゾン溶解器3からのオゾン溶解水は、混合器5で
原水の純水又は超純水に合流して混合させる。ここでオ
ゾン溶解器3には、オゾン発生器からの発生オゾンをオ
ゾン供給ライン7を介して供給し、オゾン水封管10か
らの排ガスは排ガス処理装置20へ導入して処理する。
なお原水は全量オゾン溶解器3へ導いてもよい。該オゾ
ン溶解水を含む純水を、紫外線照射塔11へ導入する。
ついで該紫外線処理水をパラジウムを担持した気体透過
膜13を有する気体透過膜モジュール12の接液側に導
入する。このとき該装置の接ガス側にはオゾン発生器8
から発生する水素ガスを供給し、水素水封管14からの
排ガスは、水素燃焼触媒を有する排ガス処理装置20へ
導入して処理する。ついで該処理水をポンプ17を介し
てイオン交換樹脂塔18へ導入し、ついで限外ろ過装置
19へ導入する。

【0011】図2は、本発明の実施態様の他の一例を示
すフローの説明図である。本装置では、ユースポイント

23から戻ってくる未使用の超純水の一部又は全部をオ
ゾン溶解器3へ供給する。オゾン溶解器3からのオゾン
溶解水や残部の未使用の超純水は、通常タンク21へ伊
給し、ユースポイントで使用された超純水量又はそれ以
上の量の原水を純水供給ライン1より供給混合する。こ
こでオゾン溶解器3には、オゾン発生器8からの発生オ
ゾンをオゾン供給ライン7を介して供給し、オゾン水封
管10からの排ガスは排ガス処理装置20へ導入して処
理する。また、未使用の超純水でオゾン溶解器3へ供給
しない残部は、サブシステムに供給して別途使用しても
よい。該オゾン溶解水を含む純水を、紫外線照射塔11
へ導入する。ついで該紫外線処理水をパラジウムを担持
した気体透過膜13を有する気体透過膜モジュール12
の接液側に導入する。このとき該装置の接ガス側にはオ
ゾン発生器8から発生する水素ガスを供給し、水素水封
管14からの排ガスは、水素燃焼触媒を有する排ガス処
理装置20へ導入して処理する。ついで該処理水をポン
プ17を介してイオン交換樹脂塔18へ導入し、ついで
限外ろ過装置19へ導入する。次いで該処理水をユース
ポイント23へ供給し、ユースポイントで使用されなかつ
た超純水は熱交換器25を経て、リターンラインを通
ってタンク2へ循環される。また未使用の超純水を、オ
ゾン溶解器への供給水を除いて二次純水装置のリターン
ラインに戻すこともできる。この場合熱交換器25は必
要ではない。

【0012】ここで、紫外線照射光源は、波長400nm
以下の紫外線を照射するものであれば良く、オゾンの
ラジカル化波長とされる200~300nm、及び有機
物質の分解波長とされる200nm以下の波長を照射で
きるものが特に望ましい。ランプ及び保護管に人工石英
を用いた低圧水銀ランプを好ましく用いることが出来
る。気体透過膜モジュールは、パラジウムを担持した気
体透過膜を有したものである。該気体透過膜は、水素は
透過させ、液体は透過しない膜にパラジウムを担持させ
たものであれば良く、接ガス側には水素を供給する。気
体透過膜へのパラジウムの担持は、本発明者らが既に提
案しているが、ブラフチックへのメッキ方法またはイ
オン交換樹脂等への担持方法に準じて行うことができる。
接ガス側への水素供給は、該溶存オゾン酸素除去装置へ
の流入水中に溶解している酸素及びオゾンの等量から等
量の3倍を供給する。

【0013】混床式イオン交換樹脂塔は、H型強酸性カ
チオン交換樹脂とO型強塩基性アニオン交換樹脂との
混合樹脂であり、混合前に高度に再生し、十分に水洗し
ておくことが望ましい。ここで水洗は、40℃程度に加
温した超純水または純水を用いて行うことが望ましい。
限外ろ過装置としては、外圧型中空糸限外ろ過膜を用い
ることが望ましい。オゾン溶解器は、気体透過膜を介し
てオゾンを溶解させる装置であり、膜の一方に水を通
し、他方を気体で加圧することによって気体を溶解させ

ることができる。気体透過膜としてはポリ四弗化エチレン系の膜を好ましく用いることができる。また、脱気管、脱気ノズル等によるオゾン溶解器を用いることもできる。

【0014】

【作用】本発明の作用を各処理工程に従って説明する。オゾン溶解器では、被処理水の一部にオゾンを溶解する。一部のみを溶解させることによって、オゾン溶解に伴う気体透過膜の膜面積を少なくでき、圧損等を少なくすることもできる。オゾン発生器は、水電解型を用いることによって、副生する水素を溶存オゾン酸素除去装置に供給できる利点がある。また、高濃度のオゾンを供給することから随伴する酸素の供給量を少なくすることができる。オゾンが溶解している被処理水に210～300nmの紫外線を照射すると、紫外線によって分解されるオゾンのラジカルによって被処理水中の有機物質が分解される。また、バクテリア等の殺菌も行われる。ここで殺菌及び有機物質分解効果は、紫外線またはオゾン単独に比較して効果が大きいことが公知である。また、有機物質分解に照射量の大きい低圧水銀ランプの波長254nmの紫外線を有効に活性できるため、紫外線の波長185nmのみを用いるのに比較して効果が大きい。従って、この処理工程では、有機物質はイオン性の分解生成物に、また、バクテリアは微粒子（死菌）となる。しかしこの処理工程、及びこの前段のオゾン溶解工程では、オゾン及び酸素の濃度が増加する。

【0015】次に、接ガス側に水素を供給した、パラジウムを担持した気体透過膜を有する溶存オゾン酸素除去装置では、パラジウムの存在下で、



と模式的に表される反応が行われる。このとき水素は気体透過膜を介しているため、水との接触効率が高く、さらに気体透過膜表面上のパラジウムと溶解した形で酸素またはオゾンに接触する。従って、例えば水素を溶解した水をパラジウム触媒樹脂等に通水する方法に比較して反応効率が低い。またこの反応は生成物が水であるため、不純物の増加がない。なお、この処理工程によって残留する水素はわずかであるが、必要であれば膜脱気装置等によって除去することも可能である。さらにイオン交換樹脂塔では、被処理水中に含まれる無機イオン、シリカ等の他、紫外線分解によるイオン性の分解生成物、及びパラジウムを担持した気体透過膜から極微量溶出するパラジウムを除去する。最後に限外ろ過装置によって微粒子を除去する。この微粒子は被処理水中に含まれるものの他、バクテリアの死菌、ポンプの発塵、イオン交換樹脂及び気体透過膜等からの漏出物を含む。排ガス処理装置は、オゾンを含む排ガスと水素を含む排ガスを混合して、触媒燃焼させることによって、無害化するものである。タンクは、ユースポイントでの超純

水使用量と装置へ供給される純水供給量とのバランスを取り、ユースポイントへ供給する超純水の流量及び圧力を定常化する。又オゾンとの接触時間を長くすることによって殺菌及び有機物質分解効果を高める。

【0016】

【実施例】以下に本発明を実施例及び比較例を上げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

水道水を原水とし、逆浸透膜装置、真空脱気装置、イオン交換装置、メンブレンフィルタ等で構成された1次純水装置で処理して得られた1次純水を、図1に示す精製装置に3m³/hで供給した。三方弁2で被処理水を分流し、オゾン溶解器3へ1.0リットル/hで供給した。オゾン溶解器3は、ポリ四弗化エチレン系の中空糸気体透過膜4を有する、膜面積0.4m²のモジュールを用いた。このガス透過膜の内側に被処理水を1.0リットル/hで供給し、外側にオゾン化ガスを供給した。このオゾン化ガスは、オゾン発生能力0.3g/hの固体高分子電解質水電解方式のオゾン発生器8より供給した。紫外線照射装置1.1の有効容積は約3.2リットルであり、人工石英管を介して消費電力100Wの低圧水銀ランプ7本を点灯させた。

【0017】次にパラジウム担持気体透過膜モジュール1.2は、内側に無電解メッキ法に準じてパラジウムによる触媒化、活性化までを行ってパラジウムを担持したポリオレフィン-ポリウレタン系の中空糸複合膜を有するモジュールである。膜面積6m²のモジュールを4本用いた。このガス透過膜の内側に被処理水を通水し、外側にオゾン発生器8からの水素ガスを0.1kgf/cm²、25ml/minで供給した。水素水封管1.4からの排ガス及びオゾン発生器8からの過剰水素ガスは、パラジウム系の水素燃焼触媒を有する排ガス処理装置2.0へ導入して処理した。次に、カートリッジ型イオン交換樹脂塔1.8には、十分洗浄したH型強酸性カチオン交換樹脂（ダウエックスモノスフィア650C）1.0リットルと、OH型強塩基性アニオン交換樹脂（ダウエックスモノスフィア550A）2.0リットルとを混合してFRP製容器に充填したもの2本を用いた。次に、限外ろ過装置1.9は、外圧型中空糸膜モジュール（旭化成OILT-3026）を用いた。この限外ろ過装置出口圧力が2.5kgf/cm²となるように調整した。本精製装置で得られた処理水の水質を表1に示した。

【0018】比較例1

実施例1と同様の一次純水を、図3に示す従来のサブシステムに3m³/hで供給して処理した。図3中の紫外線照射装置1.1、カートリッジ型イオン交換樹脂塔1.8、及び限外ろ過装置1.9は実施例1に使用したものと同等の仕様のものを用いた。処理水の水質を表1に合わせた示した。処理水中の有機物質（TOC）及び生菌の

除去効果が低いことが認められる。

表 1
* * 【表 1】

	被処理水	実施例 1 処理水	比較例 1 処理水
比抵抗 (MΩ・cm) (at 25℃)	17.5	18.1	18.0
微粒子 (個/ml) (0.07 μm)	10	4	4
生 菌 (個/l)	15	1	9
TOC (μg/l)	30	5	18
シリカ (μg/l)	3	1	1
DO (μg/l)	120	5	120

【0019】実施例 2

供給する純水として、一次純水を更に紫外線殺菌装置、イオン交換カートリッジ、及び限外ろ過装置で構成された 2 次純水製造装置（サブシステム）で処理して得られたいわゆる超純水を用いた他は、実施例 1 と同様の装置を用いて処理した。処理水の水質を表 2 に示した。

【0020】比較例 2

実施例 2 と同様のいわゆる超純水を、更に図 3 に示す従来のサブシステムに 3 m³/h で供給して処理した。図 3 中の紫外線照射装置 11、カートリッジ型イオン交換樹脂塔 18、及び限外ろ過装置 19 は実施例 1 に使用したものと同様の仕様のものを用いた。処理水の水質を表 2 に合わせた示した。従来のサブシステムで、2 回

20 処理しても処理水中の有機物質（TOC）及び生菌の除去効果はほとんど大きくならないことが認められる。

【0021】比較例 3

実施例 2 と同様のいわゆる超純水を、図 4 に示すオゾン殺菌装置付きサブシステムに 3 m³/h で供給して処理した。図 4 中の紫外線照射装置 11、カートリッジ型イオン交換樹脂塔 18、及び限外ろ過装置 19、及びオゾン添加用の設備すなわちオゾン溶解器 3、オゾン発生器 8 等は実施例 1 に使用したものと同様の仕様のものを用いた。処理水の水質を表 2 に合わせた示した。処理水中の溶存酸素濃度が増加していることが認められる。

【表 2】

表 2

	被処理水	実施例2 処理水	比較例2 処理水	比較例3 処理水
比抵抗 (MΩ・cm) (at 25℃)	18.0	18.1	18.1	18.0
微粒子 (個/ml) (0.07μm)	4	0	1	1
生 菌 (個/l)	9	0.5	4	0.5
TOC (μg/l)	18	2	15	2
シリカ (μg/l)	1	<1	<1	1
DO (μg/l)	120	5	120	300

【0022】実施例3

実施例2と同様のいわゆる超純水を図2に示す精製装置に供給して処理した。容量100リットルのタンク21には、上記超純水、ユーフポイントからの未使用の超純水、及びオゾン溶解水を供給した。本装置は、ポンプ17によって3m³/hで循環処理を行った。また、このタンクには窒素シールをつけ、水位の変動に対処した。その他、オゾン発生器及び溶解装置、パラジウム担持気体透過膜、イオン交換樹脂塔、紫外線照射塔、限外ろ過装置、排ガス処理装置等は、実施例1と同様の仕様のも*

20※ のを用いた。処理水の水質を表3に示した。

【0023】比較例4

実施例1と同様のいわゆる超純水を、図5に示すオゾン殺菌装置付きサブシステムに3m³/hで供給して処理した。紫外線照射装置、イオン交換樹脂塔、限外ろ過装置、及びオゾン添加用の装置等は実施例3と同様の仕様のものを用いた。処理水の水質を表3に台わせて示した。処理水中の溶存酸素濃度が増加していることが認められる。

【表3】

表 3

	被処理水	実施例3処理水	比較例4処理水
比抵抗 (MΩ・cm) (at 25℃)	18.0	18.1	18.0
微粒子 (個/ml) (0.07μm)	4	0	1
生 菌 (個/l)	9	0.5	0.5
TOC (μg/l)	18	2	2
シリカ (μg/l)	1	<1	1
DO (μg/l)	120	5	300

【0024】

【発明の効果】以上のように、純水あるいは超純水を精製するに際し、本発明の装置は

1) 超純水製造設備等から溶出した有機物質を、オゾンと紫外線照射とを併用して分解すると同時に殺菌も行う

2) 被処理水に溶存していた溶存酸素(DO)、及びオゾンの添加で増加したオゾン及び酸素を、パラジウムを添加した気体透過膜モジュールの投ガス側に水素を、逆液側に水を供給することによって除去し、

3) イオン交換処理及び限外ろ過処理を行うことにより、純水あるいは超純水の純度を更に高くすることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施態様の一例を示す模式図である。

【図2】 本発明の実施態様の他の一例を示す模式図である。

【図3】 従来のサブシステムの模式図である。

【図4】 従来のオゾン殺菌併用サブシステムの模式図である。

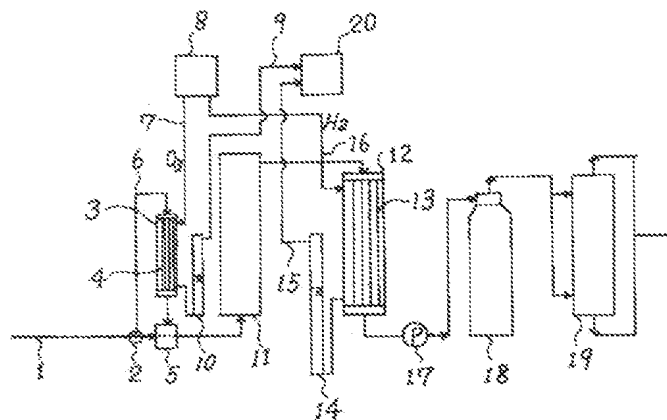
【図5】 従来のオゾン殺菌併用サブシステムの他の一例を示す模式図である。

*を示す模式図である。

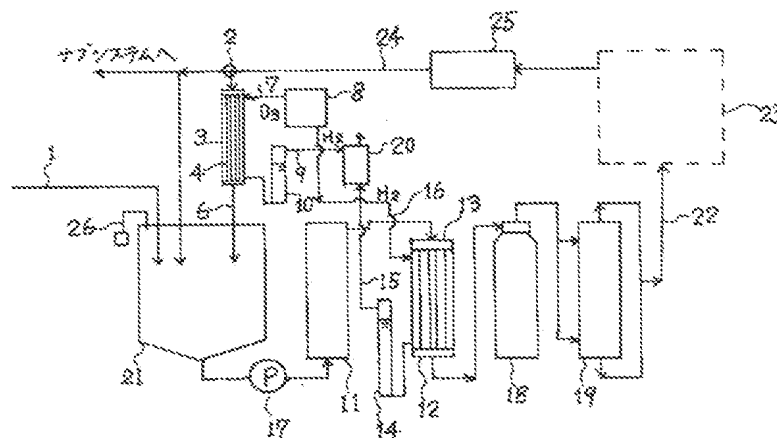
【符号の説明】

1: 純水供給ライン、2: 三方弁、3: オゾン溶解器、4: 気体透過膜、5: 混合器、6: オゾン水ライン、7: オゾンガス供給ライン、8: オゾン発生器、9: オゾン排ガスライン、10: オゾン水時計管、11: 紫外線照射塔、12: パラジウム担持気体透過膜モジュール、13: パラジウム担持気体透過膜、14: 水素水封管、15: 水素排ガスライン、16: 水素ガス供給ライン、17: ポンプ、18: カートリッジ型イオン交換樹脂塔、19: 限外ろ過装置、20: 排ガス処理装置、21: タンク、22: 超純水供給ライン、23: ユースポイント、24: リターンライン、25: 熱交換器、26: 窒素シール

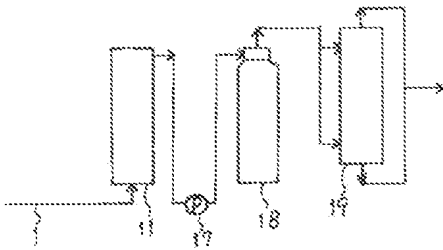
【図1】



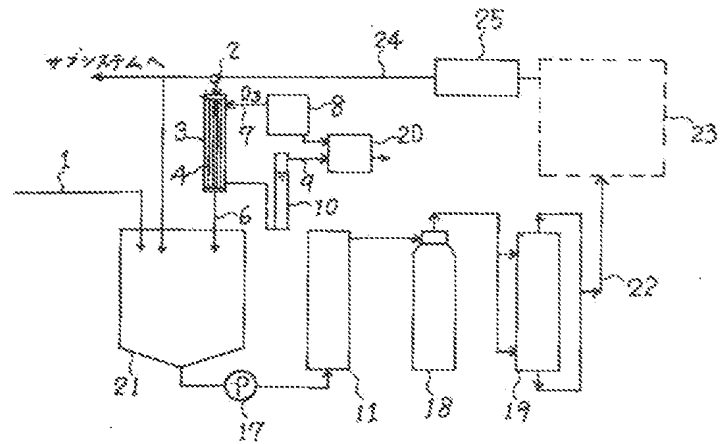
【図2】



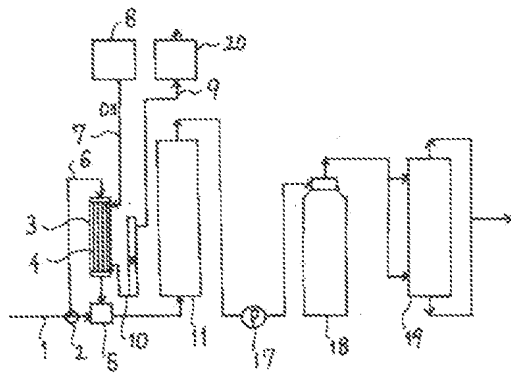
【図3】



【図5】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成4年9月25日

【手続補正1】

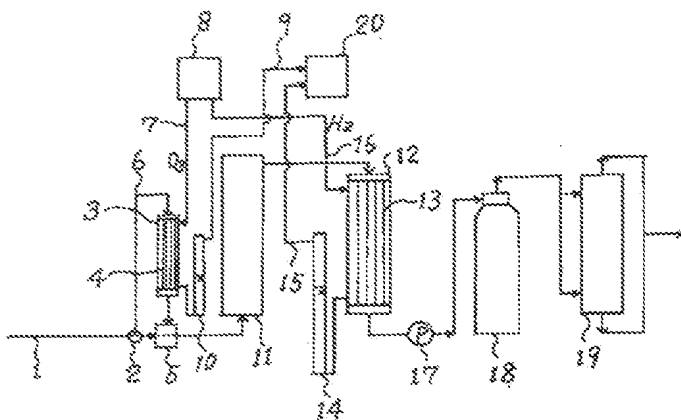
【補正対象書類名】図面

* 【補正対象項目名】全図

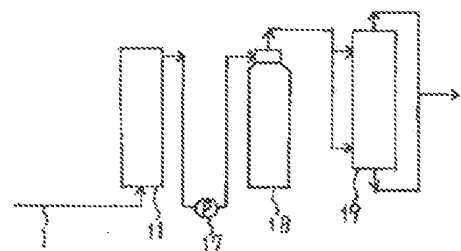
【補正方法】変更

* 【補正内容】

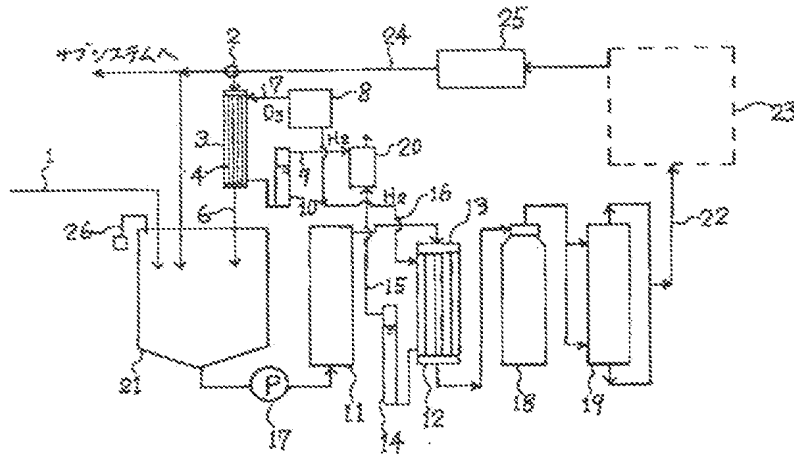
【図1】



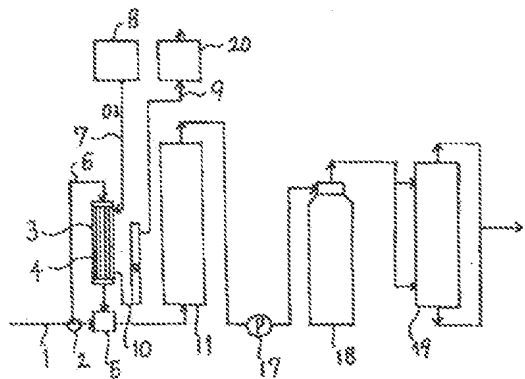
【図3】



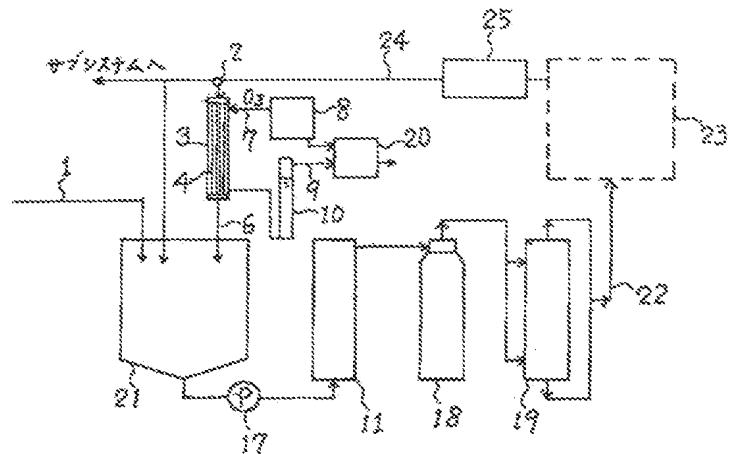
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C 0 2 F 1/70
1/78

識別記号 庁内整理番号

Z 9045-4D
9045-4D

F 1

技術表示箇所

(72) 発明者 斎藤 孝行
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

(72) 発明者 中島 健
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

(72) 発明者 嶋 弘之
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社荏原製作所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-099197

(43)Date of publication of application : 12.04.1994

(51)Int.Cl. C02F 9/00
B01D 61/18
C02F 1/32
C02F 1/42
C02F 1/44
C02F 1/70
C02F 1/78

(21)Application number : 03-140593 (71)Applicant : EBARA RES CO LTD
EBARA CORP
EBARA INFILCO CO LTD

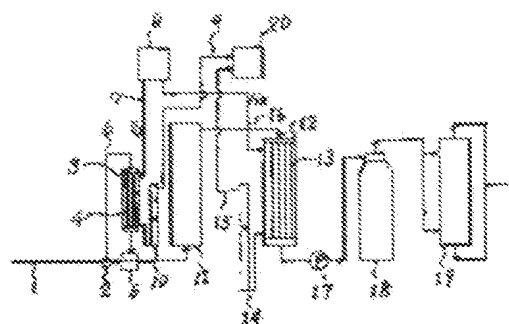
(22)Date of filing : 17.05.1991 (72)Inventor : KUBOTA YOKO
SAITO TAKAYUKI
NAKAJIMA TAKESHI
SHIMA HIROYUKI

(54) METHOD AND EQUIPMENT FOR PURIFYING PURE WATER OR ULTRAPURE WATER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce ultrapure water minimized in organic substance, live bacteria and dissolved oxygen by dissolving ozone in untreated water, irradiating the untreated water with ultraviolet rays, passing the treated water through the liquid contact side of a specified gas permeation membrane, supplying hydrogen to the gas contact side, furthermore passing water through a specified ion exchange resin and performing ultrafiltration.

CONSTITUTION: In a purification method for obtaining ultrapure water, ozone is dissolved in pure water supplied from a pure water feed line 1 in an ozone dissolving tower 3. The treated water is irradiated with ultraviolet rays in an ultraviolet irradiation tower 11. The water is passed through the liquid contact side of a gas permeation membrane 13 supporting palladium. Hydrogen is supplied from a feed line 16 of gaseous hydrogen to a gas contact side. The treated water is passed through an ion exchange resin layer wherein OH-type anion exchange resin is mixed with H-type



strongly acidic cation exchange resin. Thus ultrafiltration treatment is performed for the treated water in an ultrafilter 19.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2115327

[Date of registration] 06.12.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the purification approach of obtaining the ultrapure water of a high grade from pure water or ultrapure water further. The process at which said purification approach dissolves ozone in (b) raw water, the process which irradiates ultraviolet rays at the treated water of (b) (b), It lets the treated water of (b) flow to the *** side of the gas transparency film which supported palladium. (Ha) the process which supplies hydrogen to a ** gas side, the process which lets the treated water of (**) (Ha) flow in the ion-exchange-resin layer which mixed H mold strong acid nature cation exchange resin and OH mold anion exchange resin, and the process which carries out ultrafiltration of the treated water of (e) (d) — since — the purification approach of of the pure water or the ultrapure water characterized by becoming.

[Claim 2] It is the purification approach of obtaining the ultrapure water of a high grade from pure water or ultrapure water further. The process at which said purification approach dissolves ozone in some (b) raw water, the process which mixes the ozone dissolution water of (b) (b), and the raw water of the remainder. It lets the treated water of (Ha) flow to the *** side of the gas transparency film which supported palladium. (Ha) the process which irradiates ultraviolet rays at the treated water of (**), and (**) — the process which supplies hydrogen to a ** gas side, the process which lets the treated water of (e) (d) flow in the ion-exchange-resin layer which mixed H mold strong acid nature cation exchange resin and OH mold anion exchange resin, and the process which carries out ultrafiltration of the treated water of (**) (e) — since — the purification approach of of the pure water or the ultrapure water characterized by becoming.

[Claim 3] It is the purification approach of obtaining the ultrapure water of a high grade from pure water or ultrapure water further. The process at which said purification approach dissolves ozone in some or all of intact ultrapure water that returns from the (b) point of use, and that was refined, (**) — the process which mixes raw water and the ozone dissolution water of (**), and the process which irradiates ultraviolet rays at the treated water of (b) (Ha) — It lets the treated water of (Ha) flow to the *** side of the gas transparency film which supported palladium. (**) — the process which supplies hydrogen to a ** gas side, the process which lets the treated water of (e) (d) flow in the ion-exchange-resin layer which mixed H mold strong acid nature cation exchange resin and OH mold anion

exchange resin, and the process which carries out ultrafiltration of the treated water of (**) (e) — since — the purification approach of of the pure water or the ultrapure water characterized by becoming.

[Claim 4] The purification approach of of the pure water according to claim 1, 2, or 3 or the ultrapure water characterized by processing by the catalyst bed which mixes the ozone content exhaust gas discharged from said ozone dissolution process, and the hydrogen content exhaust gas discharged from said hydrogen supply process, and has a hydrogen-burning catalyst.

[Claim 5] The ozone dissolution equipment with which it is the refiner which obtains the ultrapure water of a high grade from pure water or ultrapure water further, and said refiner dissolves ozone in (b) raw water, (**) — with the gas transparency film equipment which supported a black light and the palladium which has a means to let the treated water of (b) flow to a **** (Ha) side, and to supply hydrogen to a ** gas side The ion exchange unit which has the ion-exchange-resin layer which mixed (d) H mold strong acid nature cation exchange resin and OH mold anion exchange resin, The refiner of the pure water characterized by having had the (e) ultrafilter and connecting between [from (**) aforementioned (b) to (e)] equipment for sequential piping, or ultrapure water.

[Claim 6] The ozone dissolution equipment with which it is the refiner which obtains the ultrapure water of a high grade from pure water or ultrapure water further, and said refiner dissolves ozone in some (b) raw water, (**) — with the equipment which mixes the ozone dissolution water of (**), and the raw water of the remainder, and a black light (Ha) (**) — it letting the treated water of (Ha) flow to a **** side, and with the gas transparency film equipment which supported the palladium which has a means to supply hydrogen to a ** gas side The ion exchange unit which has the ion-exchange-resin layer which mixed (e) H mold strong acid nature cation exchange resin and OH mold anion exchange resin, The refiner of the pure water characterized by having had the (**) ultrafilter and connecting between [from (g) aforementioned (b) to (**)] equipment for sequential piping, or ultrapure water.

[Claim 7] The ozone dissolution equipment with which it is the refiner which obtains the ultrapure water of a high grade from pure water or ultrapure water further, and said refiner dissolves ozone in some or all of intact ultrapure water that returns from the (b) point of use, and that was refined, (**) — with the equipment which mixes raw water and the ozone dissolution water of (**), and a black light (Ha) (**) — it letting the treated water of (Ha) flow to a **** side, and with the gas transparency film equipment which supported the palladium which has a means to supply hydrogen to a ** gas side The ion exchange unit which has the ion-exchange-resin layer which mixed (e) H mold strong acid nature cation exchange resin and OH mold anion exchange resin, The refiner of the pure water characterized by having had the (**) ultrafilter and connecting between [from (g) aforementioned (b) to (**)] equipment for sequential piping, or ultrapure water.

[Claim 8] The refiner of the pure water according to claim 5, 6, or 7 characterized by establishing the means for forming the ozone generator of an electrolysis method in said refiner, and supplying the ozone and hydrogen to generate to ozone dissolution equipment and the gas transparency film, respectively, or ultrapure

water.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach and equipment which process especially pure water or ultrapure water again, and manufacture the ultrapure water of a high grade extremely with respect to manufacture of the ultrapure water used for electronic industry, a pharmaceutical industry, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In electronic industry, a pharmaceutical industry, etc., the water of a high grade and the so-called ultrapure water are extremely needed for washing in each production process at a large quantity. Furthermore, demand water quality becomes still severer and reduction of TOC, a viable cell, and dissolved oxygen has been a big technical problem especially. manufacture of the conventional ultrapure water --- a pre-treatment equipment --- subsequently --- this pretreatment water --- ion-exchange resin --- a column, decarbonater, reverse osmotic membrane equipment, a vacuum degasifier, and mixed bed type cart RIJJIDEMI --- subsequently this primary pure water is performed with the primary water purifying apparatus which combined the column by processing a black light, mixed bed type cart RIJJIDEMI, and ultrafiltration membrane equipment with the secondary water purifying apparatus (subsystem) which combined.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] If ultrapure water stagnates, it is well-known, and always carrying out circulation processing of the ultrapure water, and preventing the fall of purity is performed. [of the purity falling] Here, as for ultrapure water equipments, the most, such as ion exchange resin and ultrafiltration membrane, consist of organic substances. Moreover, these facilities have a large liquid contact area on the property of down stream processing, and it has one several times thru/or dozens times the surface area of piping which connect the point of use and each device of this. Namely, as for an ultrapure water facility, the organic substance elution from itself is not avoided. However, organic substance removal in ultrapure water equipments is usually performed only by the separation removal by the reverse osmotic membrane, and decomposition by UV irradiation. Since high pressure is still more nearly required for reverse osmosis processing and it is not usually used with a subsystem, as for organic substance removal with a subsystem, only ultraviolet-rays decomposition has usually become

(including removal of the decomposition generation matter by ion exchange resin).
 [0004] By the way, the ultraviolet rays which have effectiveness in organic substance decomposition are mainly far ultraviolet rays with a short wavelength of 200nm or less. However, in the low-pressure mercury lamp which is the general source of UV irradiation where the exposure of this wavelength is quite small, 185nm is 265nm in 1/several about exposure which is the dominant wavelength, and in order to raise effectiveness, many lamps are needed. Moreover, in pure water or ultrapure water, the matter with difficult decomposition also exists only by ultraviolet rays. That is, removal of the organic substance in the conventional subsystem was not necessarily enough, and the organic substance may have increased and accumulated it by circulation processing of a subsystem etc. Moreover, about a viable cell, it is usually only UV irradiation conventionally and there was a possibility that ultraviolet-rays resistant bacteria etc. might occur. Although the approach of using sterilization by ozone together was also performed, use was difficult for the ultrapure water to which dissolved oxygen concentration increases and which is asked also for the fall of dissolved oxygen.

[0005] Furthermore about dissolved oxygen, it is conventionally removed by addition of the vacuum deairing by degassing etc., the vacuum deairing through the film, the aeration by nitrogen gas, and a reducing agent etc. However, these approaches have problems, such as a residual of the reducing agent and resultant with which dissolved oxygen concentration does not become low enough and with which equipment becomes large-scale, and are not usually used with a subsystem. Therefore, only the primary-pure-water system usually had a removal processing facility, and when dissolved oxygen increased henceforth [subsystem], it was not able to respond. Moreover, although there is also the approach of letting water flow to palladium catalyst resin after hydrogenation and this approach was used also with the subsystem, the dissolution effectiveness of hydrogen was low and a lot of hydrogen was required. Then, this invention solves the above troubles and aims at offering the purification approach and equipment of the ultrapure water which can prevent easily high-grade-izing by circulation processing, and the fall of purity also about an organic substance, a viable cell, and dissolved oxygen.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, it is the purification approach of obtaining the ultrapure water of a high grade from pure water or ultrapure water further in this invention. The process at which said purification approach dissolves ozone in (b) raw water, the process which irradiates ultraviolet rays at the treated water of (b) (b), It lets the treated water of (b) flow to the **** side of the gas transparency film which supported palladium. (Ha) The process which supplies hydrogen to a ** gas side, the process which lets the treated water of (**) (Ha) flow in the ion-exchange-resin layer which mixed H mold strong acid nature cation exchange resin and OH mold anion exchange resin, the process which carries out ultrafiltration of the treated water of (e) (d) — since — it considers as the purification approach of of the pure water or the ultrapure water characterized by becoming. Moreover, it is the purification approach of obtaining the ultrapure water of a high grade from pure water or ultrapure water further in this invention. The process at which said purification approach dissolves

ozone in some (b) raw water, the process which mixes the ozone dissolution water of (b) (b), and the raw water of the remainder, It lets the treated water of (Ha) flow to the **** side of the gas transparency film which supported palladium. (Ha) the process which irradiates ultraviolet rays at the treated water of (**), and (**) --- The process which supplies hydrogen to a ** gas side, the process which lets the treated water of (e) (d) flow in the ion-exchange-resin layer which mixed H mold strong acid nature cation exchange resin and OH mold anion exchange resin, the process which carries out ultrafiltration of the treated water of (**) (e) --- since --- it considered as the purification approach of of the pure water or the ultrapure water characterized by becoming.

[0007] Furthermore, it is the purification approach of obtaining the ultrapure water of a high grade from pure water or ultrapure water further in this invention. The process at which said purification approach dissolves ozone in some or all of intact ultrapure water that returns from the (b) point of use, and that was refined, (**) --- the process which mixes raw water and the ozone dissolution water of (**), and the process which irradiates ultraviolet rays at the treated water of (b) (Ha) --- It lets the treated water of (Ha) flow to the **** side of the gas transparency film which supported palladium. (**) --- The process which supplies hydrogen to a ** gas side, the process which lets the treated water of (e) (d) flow in the ion-exchange-resin layer which mixed H mold strong acid nature cation exchange resin and OH mold anion exchange resin, the process which carries out ultrafiltration of the treated water of (**) (e) --- since --- it considers as the purification approach of of the pure water or the ultrapure water characterized by becoming. In the purification approach of above-mentioned this invention, it is good to process by the catalyst bed which mixes the ozone content exhaust gas discharged from an ozone dissolution process, and the hydrogen content exhaust gas discharged from said hydrogen supply process, and has a hydrogen-burning catalyst.

[0008] In order to attain the purpose besides the above, moreover, in this invention The ozone dissolution equipment with which it is the refiner which obtains the ultrapure water of a high grade from pure water or ultrapure water further, and said refiner dissolves ozone in (b) raw water, (**) --- with the gas transparency film equipment which supported a black light and the palladium which has a means to let the treated water of (b) flow to a **** (Ha) side, and to supply hydrogen to a ** gas side The ion exchange unit which has the ion-exchange-resin layer which mixed (d) H mold strong acid nature cation exchange resin and OH mold anion exchange resin, It has a (e) ultrafilter and considers as the refiner of the pure water characterized by connecting between [from (**) aforementioned (b) to (e)] equipment for sequential piping, or ultrapure water. Moreover, the ozone dissolution equipment with which it is the refiner which obtains the ultrapure water of a high grade from pure water or ultrapure water further in this invention, and said refiner dissolves ozone in some (b) raw water, (**) --- with the equipment which mixes the ozone dissolution water of (**), and the raw water of the remainder, and a black light (Ha) (**) --- it letting the treated water of (Ha) flow to a **** side, and with the gas transparency film equipment which supported the palladium which has a means to supply hydrogen to a ** gas side The ion exchange unit which has the ion-exchange-resin layer which mixed (e) H mold strong acid

nature cation exchange resin and OH mold anion exchange resin, It has a (**) ultrafilter and considers as the refiner of the pure water characterized by connecting between [from (g) aforementioned (b) to (**)] equipment for sequential piping, or ultrapure water.

[0009] Furthermore, it is the refiner which obtains the ultrapure water of a high grade from pure water or ultrapure water further in this invention. The ozone dissolution equipment with which said refiner dissolves ozone in some or all of intact ultrapure water that returns from the (b) point of use, and that was refined, (**) --- with the equipment which mixes raw water and the ozone dissolution water of (**), and a black light (Ha) (**) --- it letting the treated water of (Ha) flow to a **** side, and with the gas transparency film equipment which supported the palladium which has a means to supply hydrogen to a ** gas side The ion exchange unit which has the ion-exchange-resin layer which mixed (e) H mold strong acid nature cation exchange resin and OH mold anion exchange resin, It has a (**) ultrafilter and considers as the refiner of the pure water characterized by connecting between [from (g) aforementioned (b) to (**)] equipment for sequential piping, or ultrapure water. The means for forming the ozone generator of an electrolysis method in the refiner of said this invention, and supplying the ozone and hydrogen to generate to ozone dissolution equipment and the gas transparency film, respectively may be established.

[0010] This invention is explained below at a detail. Drawing 1 is the explanatory view of a flow showing an example of the embodiment of this invention. The refiner of this invention is explained in more detail using drawing 1. Some of pure water supplied from the pure-water supply line 1 or ultrapure water are shunted by the cross valve 2, and it is supplied to the ozone dissolution machine 3. The ozone dissolution water from the ozone dissolution machine 3 joins, and the pure water or the ultrapure water of raw water is made to mix it with a mixer 5. To the ozone dissolution machine 3, the generating ozone from an ozonator is supplied through the ozone supply line 7, and the exhaust gas from the ozone water seal tubing 10 is introduced and processed to offgas treatment equipment 20 in it here. In addition, raw water may be led to the whole-quantity ozone dissolution machine 3. the pure water containing this ozone dissolution water --- UV irradiation --- it introduces to a column 11. Subsequently, it introduces into the **** side of the gas transparency membrane module 12 which has the gas transparency film 13 which supported palladium for this ultraviolet-rays treated water. At this time, the hydrogen gas generated from an ozonator 8 is supplied to the ** gas side of this equipment, and the exhaust gas from the hydrogen water seal tubing 14 is introduced and processed to the offgas treatment equipment 20 which has a hydrogen-burning catalyst. subsequently, this treated water --- a pump 17 --- minding --- ion exchange resin --- it introduces to a column 18 and, subsequently introduces to an ultrafilter 19.

[0011] Drawing 2 is the explanatory view of a flow showing other examples of the embodiment of this invention. With this equipment, some or all of intact ultrapure water that returns from the point of use 23 is supplied to the ozone dissolution machine 3. The ozone dissolution water from the ozone dissolution machine 3 and the intact ultrapure water of the remainder are usually supplied to a tank 21, and

carry out supply mixing of the raw water of the amount of ultrapure water used by the point of use, or the amount beyond it from the pure-water supply line 1. To the ozone dissolution machine 3, the generating ozone from an ozonator 8 is supplied through the ozone supply line 7, and the exhaust gas from ten between ozone water seal is introduced and processed to offgas treatment equipment 20 in it here. Moreover, the remainder which is not supplied to the ozone dissolution machine 3 with intact ultrapure water may be supplied to a subsystem, and may be used separately. the pure water containing this ozone dissolution water — UV irradiation — it introduces to a column 11. Subsequently, it introduces into the *** side of the gas transparency membrane module 12 which has the gas transparency film 13 which supported palladium for this ultraviolet-rays treated water. At this time, the hydrogen gas generated from an ozonator 8 is supplied to the ** gas side of this equipment, and the exhaust gas from the hydrogen water seal tubing 14 is introduced and processed to the offgas treatment equipment 20 which has a hydrogen-burning catalyst. subsequently, this treated water — a pump 17 — minding — ion exchange resin — it introduces to a column 18 and, subsequently introduces to an ultrafilter 19. Subsequently, this treated water is supplied to the point of use 23, and it circulates through the ultrapure water which was not used by the point of use to a tank 2 through a return line through a heat exchanger 25. Moreover, intact ultrapure water can also be returned to the return line of a secondary demineralizer except for the feedwater to an ozone dissolution machine. In this case, a heat exchanger 25 is not required.

[0012] Here, the UV irradiation light source has [that what is necessary is just what irradiates ultraviolet rays with a wavelength of 400nm or less] especially the desirable thing that can irradiate the wavelength of 200-300nm made into the radical-ized wavelength of ozone, and 200nm or less made into the decomposition wavelength of an organic substance. The low-pressure mercury lamp which used the artificial quartz for a lamp and the protecting tube can be used preferably. A gas transparency membrane module has the gas transparency film which supported palladium. This gas transparency film makes hydrogen penetrate, and a liquid supplies hydrogen to a ** gas side that what is necessary is just to make the film which is not penetrated support palladium. Support of the palladium to the gas transparency film can be performed according to the support approach to the plating approach to plastics, or ion exchange resin, although this invention persons have already proposed. The hydrogen supply by the side of ** gas supplies 3 times of equivalence [equivalence / of the oxygen which is dissolving into the influent to this dissolved ozone deoxidation equipment, and ozone].

[0013] mixed bed type ion-exchange resin — a column is mixed resin of H mold strong acid nature cation exchange resin and OH mold strong base nature anion exchange resin, and it is desirable to reproduce to altitude before mixing and to fully rinse. As for rinsing, it is desirable to carry out using the ultrapure water or pure water warmed at about 40 degrees C here. As an ultrafilter, it is desirable to use external pressure mold hollow filament ultrafiltration membrane. An ozone dissolution machine is equipment in which ozone is dissolved through the gas transparency film, and a gas can be dissolved by pressurizing water right through and pressurizing another side with a gas at membranous one side. As gas

transparency film, the film of a polytetrafluoroethylene system can be used preferably. Moreover, the ozone dissolution machine by the powder trachea, an aeration nozzle, etc. can also be used.

[0014]

[Function] An operation of this invention is explained according to each down stream processing. With an ozone dissolution vessel, ozone is dissolved in some processed water. By making it dissolve only in a part, the liquid contact area of the gas transparency film accompanying the ozone dissolution can be lessened, and a pressure loss etc. can also be lessened. An ozonator has the advantage which can supply the hydrogen which carries out a byproduction to dissolved ozone deoxidation equipment by using a water electrolysis mold. Moreover, the amount of supply of the oxygen accompanied from the ability of high-concentration ozone to be supplied can be lessened. If 210-300nm ultraviolet rays are irradiated at the processed water which ozone is dissolving, a processed underwater organic substance will be disassembled by the radical of the ozone decomposed by ultraviolet rays. Moreover, sterilization of bacteria etc. is also performed. As for sterilization and the organic substance decomposition effectiveness, as compared with ultraviolet rays or an ozone independent, it is well-known that effectiveness is large here. Moreover, since the activity of the ultraviolet rays with a wavelength [of a low-pressure mercury lamp with a large exposure] of 254nm can be effectively carried out to organic substance decomposition, as compared with using the wavelength of only 185nm of far ultraviolet rays, effectiveness is large.

Therefore, in an organic substance, in this down stream processing, bacteria become the decomposition product of ionicity with a particle (killed bacteria) again. However, the concentration of ozone and oxygen increases at this down stream processing and the ozone dissolution process of this preceding paragraph.

[0015] Next, with the dissolved ozone deoxidation equipment which has the gas transparency film which supplied hydrogen to the ** gas side, and which supported palladium, it is $O_3 +$ under existence of palladium. $3H_2 \rightarrow 3H_2$ $OO_2 + 2H_2 \rightarrow$ The reaction typically expressed as $2H_2 O$ is performed. At this time, since hydrogen minds the gas transparency film, contacting efficiency with water is high, and oxygen or ozone is further contacted in the palladium on a gas transparency film front face, and the dissolved form. As compared with the approach of letting flow the water which followed, for example, dissolved hydrogen to palladium catalyst resin etc., reaction effectiveness is high. Moreover, since a product is water, this reaction does not have the increment in an impurity. In addition, although the hydrogen which remains by this down stream processing is slight, if required, removing with a film deaerator etc. is also possible. further — ion exchange resin — inorganic ion, a silica, etc. which are contained in processed underwater ones in a column — others — the palladium which carries out ultralow volume elution is removed from the decomposition product of the ionicity by ultraviolet-rays decomposition, and the gas transparency film which supported palladium. Finally an ultrafilter removes a particle. Although this particle is contained in processed underwater one, it contains the exsorption object from the killed bacteria of others and bacteria, the raising dust of a pump, ion exchange resin, the gas transparency film, etc. Offgas treatment equipment is defanged by mixing and carrying out

catalyzed combustion of the exhaust gas containing ozone, and the exhaust gas containing hydrogen. A tank balances the amount of the ultrapure water used in the point of use, and the pure-water amount of supply supplied to equipment, and stationary-izes the flow rate and pressure of ultrapure water which are supplied to the point of use. Moreover, sterilization and the organic substance decomposition effectiveness are heightened by lengthening contact time with ozone.

[0016]

[Example] Although an example and the example of a comparison are raised to below and this invention is explained to it, this invention is not limited to these examples.

Example 1 tap water was used as raw water, and the refiner which shows the primary pure water processed and obtained with the primary demineralizer which consisted of reverse osmotic membrane equipment, vacuum deairing equipment, an ion exchange equipment, a membrane filter, etc. to drawing 1 was supplied by $3\text{m}^3 / \text{h}$. Processed water was shunted by the cross valve 2, and the ozone dissolution machine 3 was supplied by h in $10\text{L} /$. The ozone dissolution machine 3 is 2.04m^2 of film surface products which have the hollow filament gas transparency film 4 of a polytetrafluoroethylene system. The module was used. Processed water was supplied by h in $10\text{L} /$ inside this gas permeable membrane, and ozonization gas was supplied outside. This ozonization gas was supplied from the ozonator 8 of the solid-state polyelectrolyte water electrolysis method of ozone generating capacity 0.3 g/h . The sensitive volume of a black light 11 is about 32L , and made seven low-pressure mercury lamps of power consumption 100W turn on through an artificial quartz tube.

[0017] Next, the palladium support gas transparency membrane module 12 is a module which has the hollow filament bipolar membrane of the polyolefine-polyurethane system which performed even catalyst-izing by palladium, and activation inside according to the electroless deposition method, and supported palladium. Film surface product 6m^2 Four modules were used. It let processed water flow inside this gas permeable membrane, and the hydrogen gas from an ozonator 8 was supplied outside by 0.1 kgf/cm^2 and 25 ml/min . The superfluous hydrogen gas from the exhaust gas and the ozonator 8 from the hydrogen water seal tubing 14 was introduced and processed to the offgas treatment equipment 20 which has the hydrogen-burning catalyst of a palladium system. next, cartridge type ion-exchange resin --- two things with which mixed 20L (Dowex mono-SUFIA 550A) of OH mold strong base nature anion exchange resins with 10L (Dowex mono-SUFIA 650C) of H mold strong acid nature cation exchange resin washed enough, and the container made from FRP was filled up were used for the column 18. Next, the external pressure mold hollow fiber module (Asahi Chemical OLT-3026) was used for the ultrafilter 19. This ultrafilter outlet pressure is 2.5 kgf/cm^2 . It adjusted so that it might become. The water quality of the treated water obtained with this refiner was shown in Table 1.

[0018] The same primary pure water as example of comparison 1 example 1 was supplied and processed by $3\text{m}^3 / \text{h}$ to the conventional subsystem shown in drawing 3. the black light 11 in drawing 3. and cartridge type ion-exchange mold resin --- the column 18 and the ultrafilter 19 used what was used for the example

1, and the thing of the same specification. The water quality of treated water was doubled and shown in Table 1. It is admitted that the organic substance (TOC) in treated water and the removal effectiveness of a viable cell are low.

[Table 1]

表 1

	被処理水	実施例 1 処理水	比較例 1 処理水
比抵抗 (MΩ・cm) (at 25℃)	17.5	18.1	18.0
微粒子 (個/μl) ($>0.07\mu\text{m}$)	10	4	4
生菌 (個/l)	15	1	9
TOC ($\mu\text{g/l}$)	30	5	18
シリカ ($\mu\text{g/l}$)	3	<1	1
DO ($\mu\text{g/l}$)	120	5	120

[0019] The so-called ultrapure water which processed primary pure water as pure water supplied example 2 with the secondary water purifying apparatus (subsystem) which consisted of a ultraviolet water sterilizer, an ion-exchange cartridge, and an ultrafilter further, and was obtained was used, and also it processed using the same equipment as an example 1. The water quality of treated water was shown in Table 2.

[0020] The same, so-called ultrapure water as example of comparison 2 example 2 was supplied and processed by 3m³ / h to the conventional subsystem further shown in drawing 3, the black light 11 in drawing 3, and cartridge type ion-exchange mold resin — the column 18 and the ultrafilter 19 used what was used for the example 1, and the thing of the same specification. The water quality of treated water was doubled and shown in Table 2. With the subsystem of a conventional type, even if it processes twice, it is admitted that the organic substance (TOC) in treated water and the removal effectiveness of a viable cell do not almost become large.

[0021] The same, so-called ultrapure water as example of comparison 3 example 2 was supplied and processed by 3m³ / h to the subsystem with an ozone sterilizer shown in drawing 4, the black light 11 in drawing 4, and cartridge type ion-exchange mold resin — the column 18, the ultrafilter 19 and the facility 3 for ozone addition, i.e., an ozone dissolution machine, and the ozonator 8 grade used what was used for the example 1, and the thing of the same specification. The water quality of treated water was doubled and shown in Table 2. It is admitted that the dissolved oxygen concentration in treated water is increasing.

[Table 2]

表 2

	被処理水	実施例 2 処理水	比較例 2 処理水	比較例 3 処理水
比抵抗 ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$) (at 25°C)	18.0	18.1	18.1	18.0
微粒子 (個/ ml) ($>0.07 \mu\text{m}$)	4	0	1	1
生 菌 (個/ l)	9	0.5	4	0.5
TOC ($\mu\text{g/l}$)	18	2	15	2
シリカ ($\mu\text{g/l}$)	1	<1	<1	1
DO ($\mu\text{g/l}$)	120	5	120	300

[0022] The same, so-called ultrapure water as example 3 example 2 was supplied and processed to the refiner shown in drawing 2. The above-mentioned ultrapure water, the intact ultrapure water from the point of use, and ozone dissolution water were supplied to the tank 21 with a capacity of 100l. This equipment performed circulation processing by $3\text{m}^3 / \text{h}$ with the pump 17. Moreover, the N2 seal was attached to this tank and fluctuation of water level was coped with. in addition, an ozonator and dissolution equipment, the palladium support gas transparency film, and ion exchange resin — a column and UV irradiation — the thing of the same specification as an example 1 was used for a column, an ultrafilter, offgas treatment equipment, etc. The water quality of treated water was shown in Table 3.

[0023] The same, so-called ultrapure water as example of comparison 4 example 1 was supplied and processed by $3\text{m}^3 / \text{h}$ to the subsystem with an ozone sterilizer shown in drawing 5. a black light and ion exchange resin — a column, an ultrafilter, the equipment for ozone addition, etc. used the thing of the same specification as an example 3. The water quality of treated water was shown according to Table 3. It is admitted that the dissolved oxygen concentration in treated water is increasing.

[Table 3]

表 3

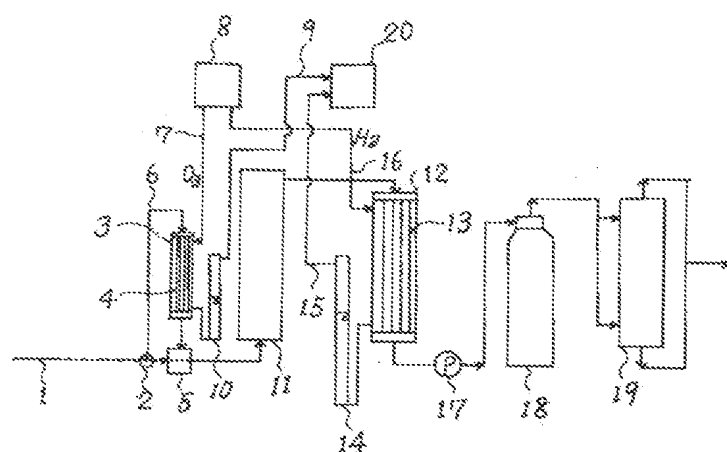
	被処理水	実施例 3 処理水	比較例 4 処理水
比抵抗 (MΩ・cm) (at 25℃)	18.0	18.1	18.0
微粒子 (個/ml) ($<0.07\mu\text{m}$)	4	0	1
生菌 (個/l)	9	0.5	0.5
TOC ($\mu\text{g/l}$)	18	2	2
シリカ ($\mu\text{g/l}$)	1	<1	1
DO ($\mu\text{g/l}$)	120	5	300

[0024]

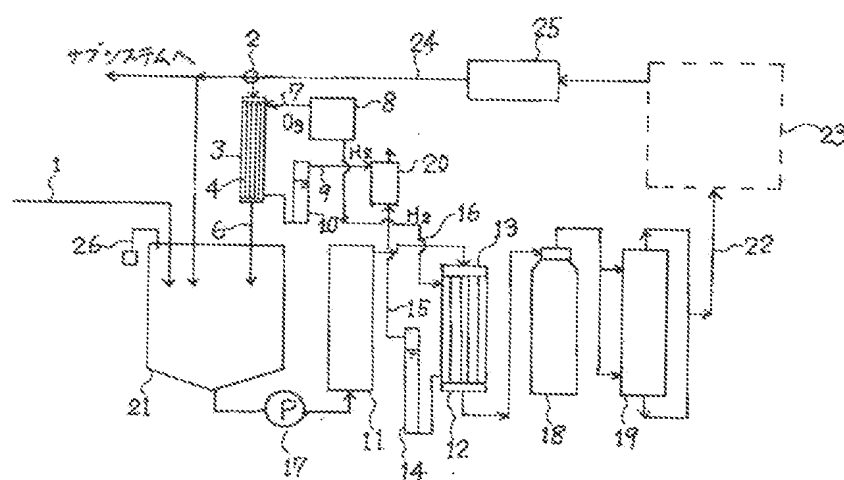
[Effect of the Invention] Face refining pure water or ultrapure water, and the equipment of this invention as mentioned above, the organic substance eluted from 1 ultrapure-water manufacturing facility etc. The dissolved oxygen which also sterilized while using ozone and UV irradiation together and decomposing, and was dissolved in 2 processed water (DO), And by removing and performing 3 ion exchange treatment and ultrafiltration processing by supplying hydrogen to the ** gas side of the gas transparency membrane module which added palladium for the ozone and oxygen which increased by addition of ozone, and supplying water to a **** side Purity of pure water or ultrapure water was able to be made still higher.

[Translation done.]

Drawing selection drawing 1

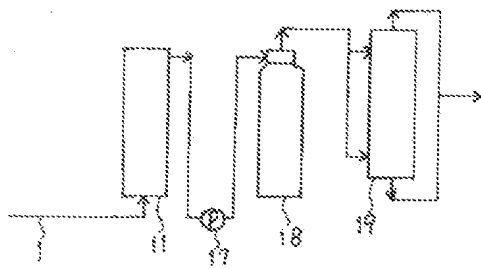


Drawing selection drawing 2

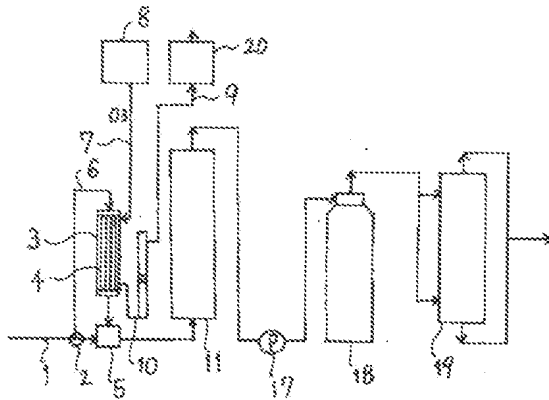


[Translation done.]

Drawing selection drawing 3

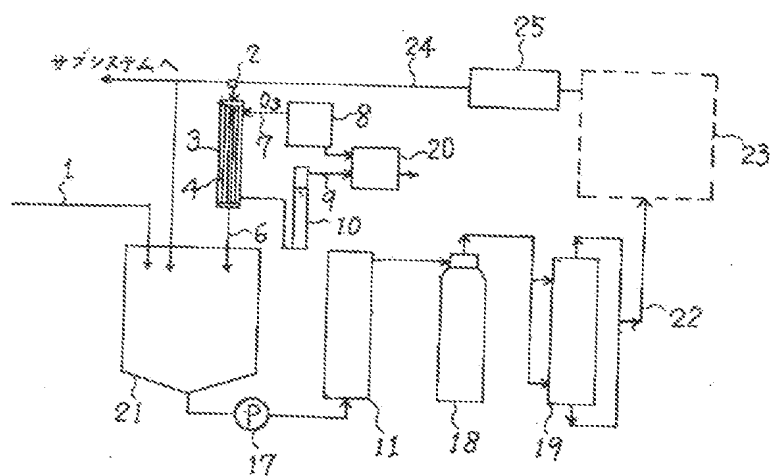


【図4】



[Translation done.]

Drawing selection drawing 5



[Translation done.]